

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06114264 A**

(43) Date of publication of application: **26 . 04 . 94**

(51) Int. Cl

B01J 23/56
B01D 53/36

(21) Application number: **04266036**

(22) Date of filing: **05 . 10 . 92**

(71) Applicant: **NISSAN MOTOR CO LTD**

(72) Inventor: **KIMURA TOMOMI
OKADA AKIHIDE
SUGA KATSUO
OKADA JUN**

**(54) PRODUCTION OF CATALYST FOR
PURIFICATION OF EXHAUST GAS**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a catalyst excellent in purifying performance for exhaust gas after the catalyst is endured against high temp. by preparing an alumina powder with deposition of cerium and zirconium from a suspension liquid containing water-soluble cerium salt, water-soluble zirconium salt, and active alumina powder, carrying platinum or palladium on the powder, and then forming a catalyst coating layer.

CONSTITUTION: This catalyst is a monolithic catalyst for

purification of exhaust gas and the catalyst coating layer consists of platinum and rhodium or palladium and contains active alumina, cerium and zirconium. An alumina powder carrying cerium and zirconium is obtd. by precipitation reaction of a suspension liquid containing water-soluble cerium salt, water-soluble zirconium salt, and active alumina powder. Proportion of metal atoms to constitute the alumina powder carrying cerium and zirconium is cerium:zirconium:aluminum = (5 to 15):(1 to 4):100. Further, platinum or palladium is carried on the alumina powder carrying cerium and zirconium and then the catalyst coating layer is formed.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-114264

(43)公開日 平成6年(1994)4月26日

(51)Int.Cl.⁶

B 0 1 J 23/56
B 0 1 D 53/36

識別記号 庁内整理番号

3 0 1 A 8017-4G
1 0 4 A 9042-4D

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全5頁)

(21)出願番号 特願平4-266036

(22)出願日 平成4年(1992)10月5日

(71)出願人 000003997

日産自動車株式会社

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

(72)発明者 木村 智美

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内

(72)発明者 岡田 晃英

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内

(72)発明者 菅 克雄

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 排ガス浄化用触媒の製造方法

(57)【要約】

【目的】高温雰囲気のような厳しい条件下で耐久前の状態および耐久後の状態においても高い浄化性能を有する自動車などの内燃機関に用いる排ガス浄化用触媒の製造方法を得る。

【構成】触媒コート層が活性アルミナ、セリウムおよびジルコニウムを含み白金とロジウム或いはパラジウムからなるモノリス型排ガス浄化用触媒において、水溶性セリウム塩と水溶性ジルコニウム塩および活性アルミナ粉末とを含む懸濁液から、沈殿生成反応を経て得られるセリウムおよびジルコニウム担持アルミナ粉末を含み、該セリウムおよびジルコニウム担持アルミナ粉末を構成する金属原子がアルミニウム100に対しセリウム5~15、ジルコニウム1~4であり、かつ該セリウムおよびジルコニウム担持アルミナ粉末に、白金またはパラジウムを担持させた後に触媒コート層とすることを特徴とした排ガス浄化用触媒の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】触媒コート層が活性アルミナ、セリウムおよびジルコニウムを含み白金とロジウム或いはパラジウムからなるモノリス型排ガス浄化用触媒において、水溶性セリウム塩と水溶性ジルコニウム塩および活性アルミニナ粉末とを含む懸濁液から、沈澱生成反応を経て得られるセリウムおよびジルコニウム担持アルミニナ粉末を含み、該セリウムおよびジルコニウム担持アルミニナ粉末を構成する金属原子がアルミニウム100に対しセリウム5~15、ジルコニウム1~4であり、かつ該セリウムおよびジルコニウム担持アルミニナ粉末に、白金またはパラジウムを担持させた後に触媒コート層を形成することを特徴とした排ガス用浄化触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は自動車等の内燃機関より排出される排ガス浄化用触媒に関する。更に詳しくは、大気汚染の防止を目的として自動車等の内燃機関から排出される排ガス中の有害成分である炭化水素(HC)、一酸化炭素(CO)、一酸化窒素(NO_x)を同時に浄化する排ガス浄化用触媒の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、内燃機関から排出される排ガス中の有害成分を浄化する排ガス浄化用触媒は種々提案されている。例えば、特開昭63-162043号に開示されているように、モノリス担体に活性アルミニナ層を形成させた後、セリウムおよびジルコニウムを硝酸塩水溶液等により含浸担持させた触媒や、特開昭57-87839号、特開昭61-157347号および特開平1-123636号に開示されているように、セリウム、ジルコニウムそれぞれの酸化物または炭酸塩粉末をアルミニナ或いは活性アルミニナと混合し、スラリーとしてモノリス担体に塗布した触媒が提案されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このような従来の排ガス浄化用触媒におけるアルミニナへのセリウムおよびジルコニウムの添加方法にあっては、セリウム、ジルコニウムそれぞれの酸化物または炭酸塩粉末を活性アルミニナ粉末と混合添加して熱処理する方法では、両酸化物は複合化されにくいため、ジルコニウム添加によるセリアの酸素ストレージ能向上効果が望めず、充分な触媒性能の向上は認められないという問題があった。また、活性アルミニナ、或いは活性アルミニナ層を形成させた後のモノリス担体にセリウムおよびジルコニウムを硝酸塩水溶液等により含浸添加して熱処理する方法では、セリウム、ジルコニウムが活性アルミニナのミクロポアおよびマイクロポアに担持されるため、添加量が多いこれららの孔構造が閉塞され充分な触媒性能の向上は認められないという問題もあった。

【0004】従って、本発明の目的は、高温雰囲気のような厳しい条件下で耐久前の状態及び耐久後の状態においても高い浄化性能を有する排ガス浄化用触媒の製造方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は上記した従来の問題点に着目してなされたもので、本発明者らは、触媒コート層が活性アルミニナ、セリウムおよびジルコニウムを含み白金とロジウム或いはパラジウムからなるモノリス型排ガス浄化用触媒において、水溶性セリウム塩と水溶性ジルコニウム塩と活性アルミニナ粉末とを含む懸濁液から沈澱生成反応を経て得られるセリウムおよびジルコニウム担持アルミニナ粉末を含み、該セリウムおよびジルコニウム担持アルミニナ粉末を構成する金属原子が、アルミニウム100(金属原子比)に対して、セリウム5~15、ジルコニウム1~4という割合であり、かつ該セリウムおよびジルコニウム担持アルミニナ粉末に、白金またはパラジウムを担持させた後に触媒コート層を形成させた排ガス浄化用触媒とすることにより上記目的が達成されることを見いだした。

【0006】

【作用】本発明の排ガス浄化用触媒の製造方法は、上記の如く構成することによりアルミニナに担持されたセリウムおよびジルコニウムの両酸化物を充分に複合化し、ジルコニウム添加によるセリアの酸素ストレージ能が向上する効果が得られる。その結果、高温雰囲気のような厳しい条件下で、耐久前の状態および耐久後の状態においても高い浄化性能を有する排ガス浄化用触媒とすることができる。

【0007】

【実施例】以下、本発明の排ガス用浄化触媒の製造方法を更に詳細に説明する。本発明で用いる該セリウムおよびジルコニウム担持アルミニナ粉末は、例えば硝酸セリウムと酢酸ジルコゾールの混合水溶液等セリウムおよびジルコニウム両イオンを含む酸性溶液に活性アルミニナ粉末を混合し懸濁液とし、これにアンモニア水を添加し、必要に応じて加熱、加圧し、ここで得られた沈澱物を乾燥、焼成することによって調整することができる。

【0008】本発明で用いられるセリウムおよびジルコニウム担持アルミニナ粉末の組成は、金属原子比がアルミニウム100に対してセリウム5~15、ジルコニウム1~4であることが好ましい。この範囲では、セリウムおよびジルコニウム両酸化物が複合化しているため、ジルコニウム添加によるセリアの酸素ストレージ能向上効果が現れ、充分な触媒性能の向上が認められる。しかし、ジルコニウムのアルミニウムに対する金属原子比がこの範囲以下になると、セリウム酸化物の酸素ストレージ能の向上が充分に得られなくなる。また、セリウムおよびジルコニウムの原子比が上記範囲以上になると、活性アルミニナのミクロポアおよびマクロポア、さらには表

40

50

面にまで過剰に担持され、孔構造の閉塞、表面積の減少により充分な触媒性能の向上が得られなくなる。

【0009】本発明の触媒の製法としては、一つの方法は上記セリウムおよびジルコニウム担持アルミナ粉末に、予め貴金属を担持させてスラリーを調製し、セラミック製または金属製のモノリス担体に塗布する。該モノリス担体を乾燥、焼成後さらに白金、ロジウム、パラジウム等の貴金属を含むスラリーを塗布し、乾燥、焼成を行うことによって目的の触媒を得る方法がある。また別の製造方法としては、予め貴金属を担持したアルミナ粉末と、該セリウムおよびジルコニウム担持アルミナ粉末とを湿式にて混合してスラリーを調整し、セラミック製または金属製のモノリス担体に塗布し、乾燥、焼成する方法がある。

【0010】これらいずれの触媒製造工程においても、用いられるスラリー中に沈殿生成反応によって製造された該セリウムおよびジルコニウム担持アルミナ粉末を添加する工程が含まれることによって、得られる触媒は従来の混合添加あるいは含浸添加して製造された触媒よりも優れた排ガス浄化性能を有するものとなる。

【0011】本発明で用いるセリウムおよびジルコニウム担持アルミナ粉末は、その含有する金属種としてセリウムおよびジルコニウムのみでも充分な触媒能改良効果が得られるが、セリウム源としてセリウムを主成分とし、他の希土類元素（例えばランタン、ネオジウム、プラセオジウム、イットリウム）を同時に含む低純度のセリウム塩を用いても良い。また、該セリウムおよびジルコニウム担持アルミナ粉末は、従来の含浸法により製造したものに比べ高い表面積を有し、且つ活性アルミナとセリウムとジルコニウムとが複合化して存在していることがX線回折で確認された。従って、該酸化物上に担持された白金あるいはパラジウムは高分散状態で存在し、且つ従来経験的に知られているセリウムとジルコニウムの複合酸化物が及ぼす助触媒作用を充分に受けることができる。

【0012】本発明により製造される排ガス浄化用触媒は、貴金属成分として白金またはパラジウムを含有することを特徴とするが、さらに性能を向上させるためには必要に応じてロジウム等の貴金属を添加しても良い。

【0013】以下本発明を実施例、比較例により説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

実施例1

本例は共沈法により、アルミナにセリウムとジルコニウムを含んだ酸化物粉末を調整し、これに白金を担持して触媒化したものである。硝酸セリウムと酢酸ジルコゾールの混合水溶液（セリウム濃度1.3mol/L, ジルコニウム濃度0.2mol/L）を調整し、室温にて攪拌しながら市販の活性アルミナ粉末（BET比表面積180m²/g）750gを徐々に投入した後、1.0～

3.0規定のアンモニア水溶液を徐々に加え、溶液のpHを9.0にし、約1時間攪拌を行った。その後、生成した水酸化物の沈殿を吸引ろ過し、沈殿物を150℃で約3時間乾燥後600℃で約1時間焼成してアルミナにセリウムとジルコニウムを含む酸化物粉末（粉末-1）を得た（セリウム7.98mol%, デルコニウム1.24mol%, BET比表面積=148m²/g）。この得られた酸化物粉末を攪拌しながら、ジニトロジシアミン白金硝酸溶液（45.5g/kg）を噴霧し、150℃で約3時間乾燥後、400℃で約1時間焼成して白金担持量1.0重量%の白金担持酸化粉末を得た。この酸化粉末990gと10%酢酸水溶液810gとを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリーを調整し、このスラリーをコーチェライト質のモノリス担体に120g/L塗布し、乾燥した後400℃で約1時間焼成した。

【0014】また、セリウムを3重量%担持し、熱安定化した活性アルミナ粉末（BET比表面積180m²/g）を攪拌しながら硝酸ロジウム溶液（44.5g/kg）を噴霧し、150℃で約3時間乾燥後400℃で約1時間焼成してロジウム担持量1.0重量%のロジウム担持アルミナ粉末を得た。

【0015】上記ロジウム担持アルミナ粉末285g、市販の活性アルミナ粉末（BET比表面積180m²/g）510g、および硝酸酸性アルミナゾル1005g（ペーマイトアルミナ10重量%混濁液に10重量%の硝酸を添加することによって得られたゾル）とを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリーを調整し、このスラリーを前記コートの担体に60g/L塗布し乾燥後、400℃で約1時間焼成し、触媒-1を得た。

【0016】比較例1

本例は含浸法より調整したアルミナにセリウムとジルコニウムを含んだ酸化粉末に、白金を担持させて触媒化したものである。実施例1と同様の硝酸セリウムと酢酸ジルコゾールの混合水溶液を、室温にて攪拌しながら実施例1と同様の活性アルミナ粉末を投入し、約1時間攪拌を行った後、150℃で約3時間乾燥、600℃で約1時間焼成してアルミナにセリウムとジルコニウムを含む酸化物粉末（粉末-2）を得た（セリウムおよびジルコニウム含有量は実施例1と同じ、BET比表面積142m²/g）。上記の含浸法による酸化物粉末を用いること以外は実施例1と同様にして触媒-2を得た。

【0017】比較例2

本例は噴霧法によりアルミナにセリウムとジルコニウムを含んだ酸化物粉末を調整し、白金を担持して、触媒化したものである。実施例1と同様の活性アルミナ粉末を攪拌しながら、実施例1と同様の硝酸セリウムと酢酸ジルコゾールの混合水溶液を噴霧、150℃で約3時間乾燥後、600℃で約1時間焼成し、これを約4回繰り返し行い、アルミナにセリウムとジルコニウムを含む酸化物粉末（粉末-3）を得た。

物粉末（粉末-3）を得た（セリウムおよびジルコニウム含有量は実施例1と同じ、BET比表面積 $124\text{m}^2/\text{g}$ ）。上記の噴霧法による酸化物粉末を用いること以外は実施例1と同様にして触媒-3を得た。

【0018】比較例3

本例はアルミナにセリウムのみを含んだ酸化物粉末を調整した以外は比較例2と同様にして得た触媒である。実施例1と同様の活性アルミナ粉末を攪拌しながら硝酸セリウム水溶液（セリウム濃度 1.4mol/L ）を噴霧した以外は比較例2と同様にして、アルミナにセリウムのみを含んだ酸化物粉末（粉末-4）を得た（セリウム含有量 8.6mol\% 、BET比表面積 $119\text{m}^2/\text{g}$ ）。上記の噴霧法による酸化物粉末を用いる以外は実施例1と同様にして触媒-4を得た。実施例2本例は白金とロジウムの代わりにパラジウムを担持させた以外は実施例1と同様にして得た触媒である。硝酸セリウムと酢酸ジルコゾールの混合水溶液のセリウム濃度を 1.6mol/L およびジルコニウム濃度を 0.4mol/L とし、その組成をセリウム 10.4mol\% 、ジルコニウム 2.6mol\% およびBET比表面積を $180\text{m}^2/\text{g}$ とした以外は実施例1と同様にしてアルミナにセリウムとジルコニウムを含む酸化物粉末を得た。この得られた酸化物粉末を攪拌しながら硝酸パラジウム水溶液（ $7.5\sim8.5\text{g/kg}$ ）を噴霧し、 150°C で約3時間乾燥後、 400°C で約1時間焼成してパラジウム担持量 1.0重量\% のパラジウム担持酸化物粉末を得た。上記パラジウム担持酸化物粉末 990g を、実施例1と同様にスラリーを調整、塗布し触媒-5を得た。

【0019】比較例4

本例は、実施例2と同組成の硝酸セリウムと酢酸ジルコゾールの混合水溶液を用いた以外は比較例1と同様にしてアルミナにセリウムとジルコニウムを含んだ酸化物粉末（組成は実施例2と同じ、BET比表面積： $156\text{m}^2/\text{g}$ ）を調整し、この含浸法による酸化物粉末を用いること以外は実施例2と同様にして触媒-6を得た。

【0020】比較例5

本例は、実施例2と同組成の硝酸セリウムと酢酸ジルコゾールの混合水溶液を用いた以外は比較例2と同様にしてアルミナにセリウムとジルコニウムを含んだ酸化物粉末（組成は実施例2と同じ、BET比表面積： $160\text{m}^2/\text{g}$ ）を調整し、この噴霧法による酸化物粉末を用いること以外は実施例2と同様にして触媒-7を得た。

【0021】試験例1

実施例1および比較例1～3で得られた触媒1～4を、それぞれエンジンに装着し以下に示す触媒耐久条件でエンジン耐久を行って劣化させ、触媒評価条件で性能評価を行い、耐久劣化触媒のHC、CO、NO_x浄化率を測定した結果を第1図に示す。

【0022】エンジン耐久条件

（触媒耐久条件）

耐久用エンジン：日産自動車（株）製 Y44型

（排気量 4000cc 、V型8気筒）

運転条件：以下の条件になるように回転数を制御した。

触媒入口温度 850°C

空間速度 約 60000H^{-1}

触媒入口ガス組成 HC 1100 ppm

CO 0.5%

NO 1300 ppm

O₂ 約0.5%

CO₂ 約1.5%

平均空燃比 14.6

耐久時間 50時間

（触媒評価条件）

評価用エンジン：日産自動車（株）製 RB20E型

（排気量 2000cc 、直列6気筒）

運転条件：以下の条件となるように回転数を制御した。

触媒入口温度 400°C

空間速度 約 60000H^{-1}

触媒入口ガス組成 HC 2200 ppm

CO 1.68%

NO 1600 ppm

O₂ 約1.3%

CO₂ 1.3%

平均空燃比 14.6

空燃比振幅 ±1.0

試験例2

実施例2および比較例4～5で得られた各触媒5～7につき、耐久条件における触媒入口温度を 750°C 、評価条件における触媒入口温度を 480°C とした以外は試験

30 例1の場合と同じ条件でエンジン耐久を行った後の性能評価を行い、耐久劣化触媒のHC、CO、NO_x浄化率を測定した触媒性能評価結果を第1図に示す。

【0023】試験例3

第2図に本発明の触媒1～4の耐久前の状態および耐久後（ $1000^\circ\text{C} \times 4\text{時間}$ ）の状態のBET比表面積の測定結果を示す。前述のように、沈殿生成反応により製造した該セリウムおよびジルコニウム担持アルミナ粉末の表面積は、耐久前の状態では $148\sim186\text{m}^2/\text{g}$ 、耐久後では $94\sim97\text{m}^2/\text{g}$ となり、従来製造方法と

40 比較して耐久前の状態、耐久後の状態共に明らかに高い表面積を有していることが認められている。さらに、この比表面積は、金属原子比がアルミニウム100に対してセリウムが5～15、ジルコニウムが1～4の範囲内ではほぼ同値となることを確認している。この高比表面積の該セリウムおよびジルコニウム担持アルミナ粉末に貴金属を担持することにより、従来以上の触媒性能が得られた。

【0024】

【発明の効果】以上説明してきたように、この発明は、触媒コート層が活性アルミナ、セリウムおよびジルコニ

ウムを含む白金とロジウム或いはパラジウムからなるモノリス型排ガス浄化用触媒において、水溶性セリウム塩と水溶性ジルコニウム塩および活性アルミナ粉末とを含む懸濁液から、沈殿生成反応を経て得られるセリウムおよびジルコニウム担持アルミナ粉末を含み、該セリウムおよびジルコニウム担持アルミナ粉末を構成する金属原子がアルミニウム100に対しセリウム5~15、ジルコニウム1~4であり、かつ該セリウムおよびジルコニウム担持アルミナ粉末に、白金またはパラジウムを担持*

*させた後に、触媒コート層を形成することを特徴とする排ガス用浄化触媒としたため、従来の製造方法すなわち含浸法、噴霧法に比べて、高温耐久後の排ガス浄化性能において明らかに優れる触媒が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】触媒の担持層構成と耐久劣化触媒のH C, C

O, NO_x 化率測定結果

【図2】耐久前および耐久後のB E T比表面積測定結果

【図1】

触媒番号	担持層構成			浄化率(%)			備考
	Ce	Zr	Al	HC	CO	NO	
触媒-1	8.78	1.35	100	85	46	60	実施例1
触媒-2	↑	↑	↑	81	38	55	比較例1
触媒-3	↑	↑	↑	81	41	54	比較例2
触媒-4	9.46	—	100	85	44	55	比較例3
触媒-5	12	3.0	100	90	38	56	実施例2
触媒-6	↑	↑	↑	87	29	53	比較例4
触媒-7	↑	↑	↑	85	30	52	比較例5

*) 活性アルミナ中のアルミナ原子100(金属換算)に対するセリウム及びジルコニウムの原子比

【図2】

触媒番号	BET比表面積(m ² /g)		備考
	耐久前	耐久後 (1000°C×4hr)	
粉末-1	148	97	実施例1
粉末-2	142	78	比較例1
粉末-3	124	72	比較例2
粉末-4	119	68	比較例3

フロントページの続き

(72)発明者 岡田 順

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産

自動車株式会社内